



„Entwicklung migrationsfähiger Lichtschutz- Additive mit verbesserter Effizienz für Polyamidfasern und UV-Schutztextilien“

Dr. Rüdiger Strubl
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung
Funktionspolymersysteme und Physikalische Forschung

1. Symposium SmartTex Forum
Weimar, 17.-18. April 2008

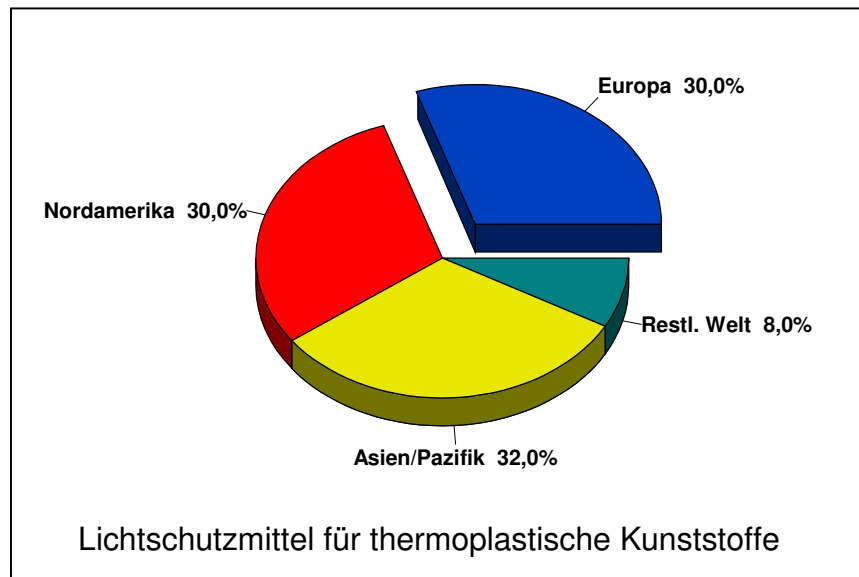


- **Einführung und Markt**
- **Konzept „migrationsfähige“ UV-Schutz-Additive**
- **Herstellung, Verarbeitung modifizierter LSM und UV-Schutzwirkung in PA 6-Filamenten**
- **UV-Schutz in Textilien und Gewebemischungen**
- **Zusammenfassung**



Markt Polyamide und Lichtschutz-Additive

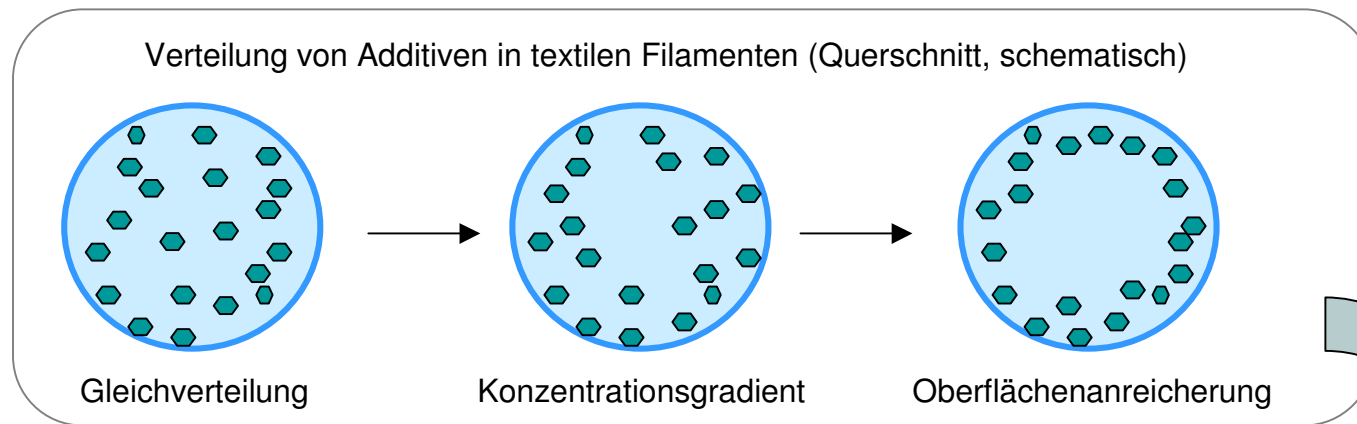
- PA-Weltverbrauch (2006) >10 Mio. t
- 6,5 Mio. t PA im Fasermarkt (60%)
- Lichtschutzmittel weltweit 26 k t/a (Europa ca. 8 kt)



Lichtschutzmittel - Substanzklassen

- ~ 44 % **HALS**
(Radikalfänger)
- ~ 29 % **Hydroxybenzotriazole**
(UV-Absorber)
- ~ 18 % **Hydroxybenzophenone**
(UV-Absorber)
- ~ 9 % andere Substanzklassen

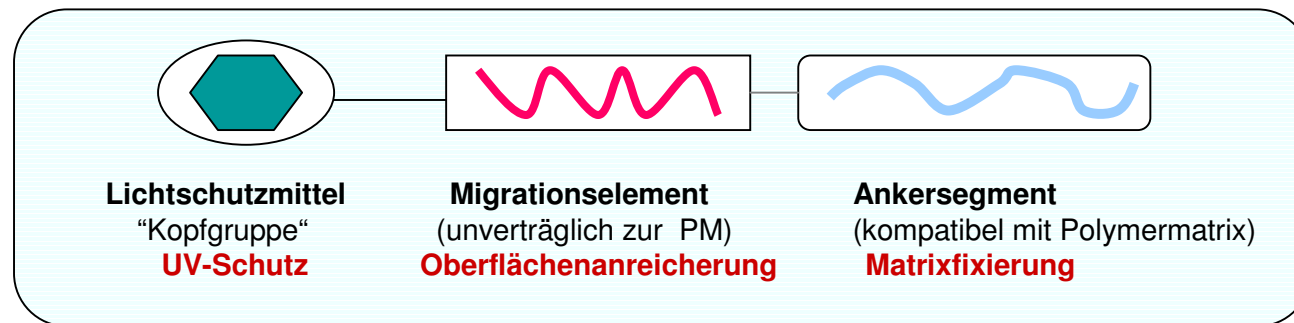
„Migrationsfähige“ Lichtschutz-Additive



- **Ziel: spontane, gerichtete Migration von Lichtschutzmitteln**
- **Konzept: Änderung der chemischen Struktur von LSM**
- **Fixierung der LSM in oberflächennahen Bereichen von Filamenten**
- **Steigerung der Effizienz des Stabilisatoreinsatzes**
- **Verbesserung des UV-Schutzes in Polyamidfasern**

Strukturmodifizierung von Lichtschutz-Additiven

Prinzip: Chemische Verknüpfung funktioneller Strukturelemente zu einem Additivmolekül



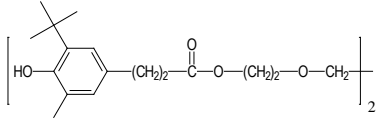
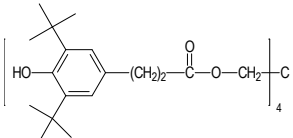
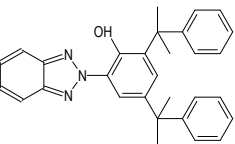
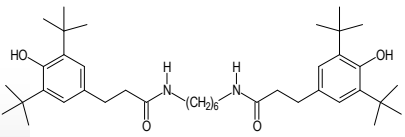
- **Kopfgruppe:** Lichtstabilisatoren, UV-Absorber
(2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, HALS)
Antioxidantien
(ster. gehinderte Phenole)
- **Migrationselement:** Polymer-unverträgliche Molekülsegmente
(Fettalkylsäuren)
- **Ankersegment:** Polymer-affine Strukturelemente
(niedermolekulare Strukturanaloga der Polymermatrix)

Strukturmodifizierung von Lichtschutz-Additiven

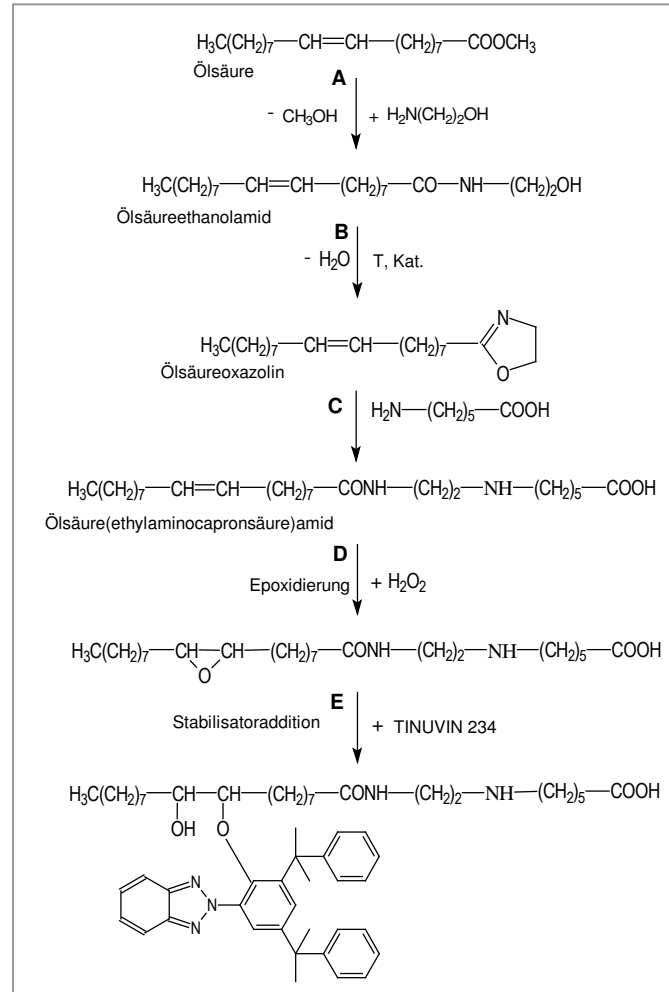
UV-Schutz

Migration

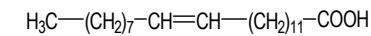
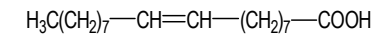
Matrixfixierung

 <p>Ciba IRGANOX 245</p>	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ <p>Ölsäure</p>	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ <p>6-Aminocapronsäure</p>
 <p>Ciba IRGANOX 1010</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ <p>10-Undecensäure</p>	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\left[\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\right]_2\text{COOH}$ <p>Tris-ε-Aminocapronsäure</p>
 <p>Ciba TINUVIN 234</p>	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ <p>Erucasäure</p>	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\left[\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\right]_4\text{COOH}$ <p>Pentakis-ε-Aminocapronsäure</p>
 <p>Ciba IRGANOX 1098</p>	<p>chemische Verknüpfung von 3 Komponenten!</p>	

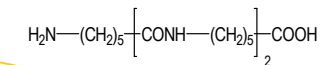
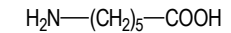
Synthese strukturmodifizierter LSM



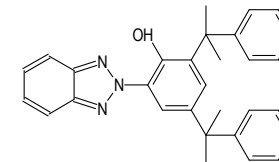
Migration



Anker



UV-Schutz





Additivierung von PA 6 (Compoundierung)

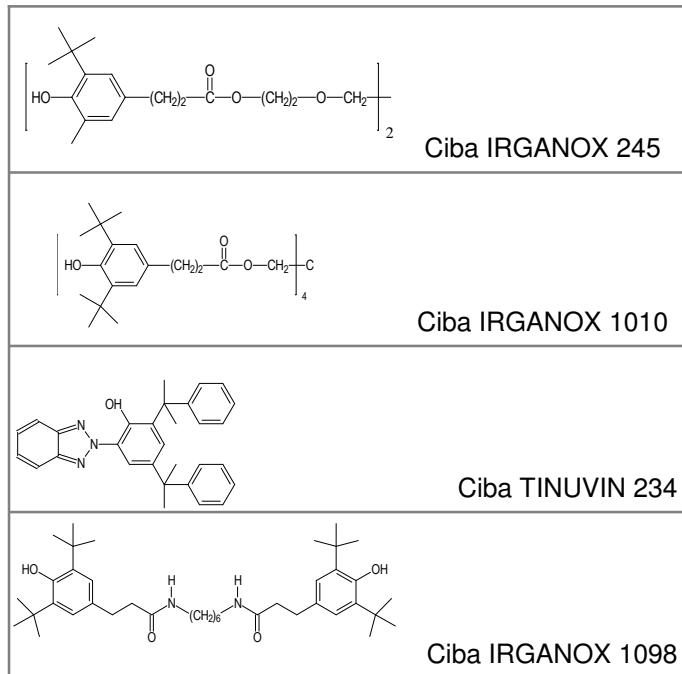
Bez.	Migrations-element	Anker-Segment	Stabilisator
Ref 1	-	-	-
Ref 2	-	-	-
Ref 3	-	-	TINUVIN 234
Ref 55	Ölsäure	Tris- ϵ -ACS	(Phenol)
C-18-A	Ölsäure	ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-18-A	Ölsäure	ϵ -ACS	IRGANOX 1098
C-18-A	Ölsäure	ϵ -ACS	IRGANOX 1010
C-18-A	Ölsäure	ϵ -ACS	TINUVIN 234
C-18-B	Ölsäure	Bis- ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-18-T	Ölsäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 1010
C-18-T	Ölsäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 1098
C-18-T	Ölsäure	Tris- ϵ -ACS	TINUVIN 234
C-18-A	Ölsäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-11-A	Undecensäure	ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-11-B	Undecensäure	Bis- ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-11-T	Undecensäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-11-T	Undecensäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 1010
C-11-T	Undecensäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 1098
C-11-T	Undecensäure	Tris- ϵ -ACS	TINUVIN 234

Bez.	Migrations-element	Anker-Segment	Stabilisator
C-22-A	Erucasäure	ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-22-A	Erucasäure	ϵ -ACS	IRGANOX 1010
C-22-A	Erucasäure	ϵ -ACS	IRGANOX 1098
C-22-A	Erucasäure	ϵ -ACS	TINUVIN 234
C-22-B	Erucasäure	Bis- ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-22-T	Erucasäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 245
C-22-T	Erucasäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 1010
C-22-T	Erucasäure	Tris- ϵ -ACS	IRGANOX 1098
C-22-T	Erucasäure	Tris- ϵ -ACS	TINUVIN 234
C-36-45	Ethylen-bis-oleamid	-	IRGANOX 245
C-36-10	Ethylen-bis-oleamid	-	IRGANOX 1010
C-36-98	Ethylen-bis-oleamid	-	IRGANOX 1098
C-36-234	Ethylen-bis-oleamid	-	TINUVIN 234

- Kombination verschiedener Strukturelemente
- Zumischung jeweils 0,5 ma-%
- Compoundierung im Zweischnellenextruder

Verbesserung des UV-Schutzes in PA 6

Lichtstabilisatoren



Bewertung der Lichtstabilisierung

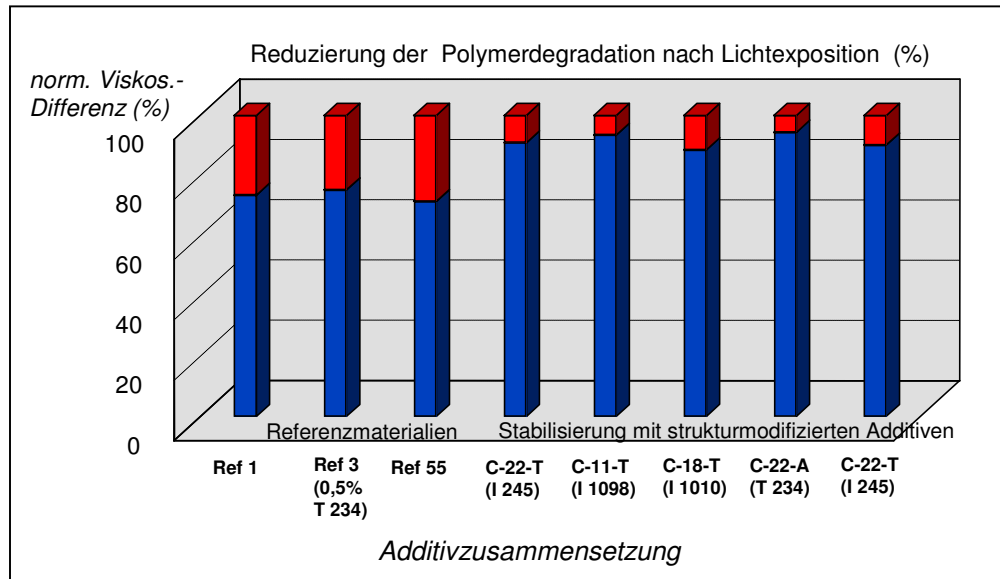
- Polymerdegradation nach Belichtung (rel. Lösungsviskosität η_{rel})
- Bewitterung im Xenotest

Lichtschutzwirkung in PA 6

Product	Relative viscosity η_{rel} (LV)			difference to basic value
	unexposed basic value	after 100 h suntest	after 200 h suntest	
Reference materials				
REF 1	2,83	2,20	1,76	1,07
REF 2	2,78	-	1,96	0,82
REF 3	2,81	-	1,88	0,93
REF 55	2,80	-	1,69	1,11
products added with IRGANOX 245				
C-18-A	2,88	-	2,20	0,68
C-18-B	2,80	-	2,29	0,51
C-18-T	2,89	-	2,21	0,68
C-11-A	2,84	-	2,26	0,58
C-11-B	2,78	-	2,39	0,39
C-11-T	2,87	-	2,34	0,53
C-22-A	2,84	2,45	2,17	0,67
C-22-B	2,80	-	2,53	0,27
C-22-T	2,88	-	2,54	0,34
products added with IRGANOX 1098				
C-18-A	2,90	2,74	2,57	0,33
C-18-T	2,88	-	2,54	0,34
C-11-T	2,86	-	2,68	0,18
C-22-A	2,87	2,65	2,51	0,36
C-22-T	2,85	-	2,26	0,59
products added with IRGANOX 1010				
C-18-A	2,88	2,57	2,24	0,64
C-18-T	2,85	-	2,49	0,36
C-11-T	2,88	-	2,46	0,42
C-22-A	2,91	-	2,42	0,49
C-22-T	2,90	-	2,40	0,50
products added with TINUVIN 234				
C-18-A	2,83	-	2,32	0,51
C-18-T	2,84	-	2,37	0,47
C-11-T	2,84	-	2,36	0,48
C-22-A	2,82	-	2,65	0,17
C-22-T	2,82	-	2,52	0,30



Verbesserung des UV-Schutzes in PA 6



UV-Schutz

Polymerabbau durch migrationsfähige Additive reduziert

Effizienz LSM-Einsatz

spezifische Einsatzmenge durch Strukturmodifizierung reduziert

Produkt	Summenf. Additiv	Molmasse (g/mol)	LSM-Einsatz (mol/kg PA 6)
0,5 % T 234	$C_{30}H_{29}N_3O$	447,6	0,0112
C-22-A	$C_{56}H_{79}N_5O_5$	902,3	0,0055
C-36-234	$C_{98}H_{130}N_8O_6$	1516,2	0,0066
C-11-T	$C_{63}H_{123}N_6O_8$	1091,8	0,0046

Filamentherstellung

- Schmelzspinnprozess (klass. Spinntechnologie) zu textilen Filamenten
- Optimierung der Prozesstemperaturen für das jeweils eingesetzte Additivsystem
- Filamentspinnprozess für PA 6 und PA 66 adaptiert



Parameter	Einheit	PA-6-Referenzfilamente				PA 6-Filamente mit modifiziertem T234							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Additiv	-	-	T234	T234	T234	C-36	C-36	C-36	C-18-A	C-18-T	C-22-A	C-22-T	
Additivgehalt	%	-	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	0,50	0,50	0,50	0,50	
Feinheit	dtex	98,7	98,6	97,3	96,3	97,0	97,5	96,9	96,7	96,9	98,3	97,4	
feinheitsbez. Reißkraft	cN/tex	57,2	56,6	58,2	61,1	60,3	60,0	60,3	60,0	61,3	58,8	60,9	
-"	s	cN/tex	0,86	0,56	1,15	0,90	0,69	0,97	0,91	1,37	0,71	1,36	0,57
-"	V	%	1,50	0,99	1,98	1,48	1,15	1,62	1,50	3,13	1,17	2,31	0,93
Reißdehnung	%	23,0	21,5	25,0	24,2	22,7	25,4	24,7	24,2	25,7	24,8	27,3	
-"	s	%	1,5	0,8	1,2	1,8	1,9	1,3	1,5	2,2	1,4	2,6	1,2
-"	V	%	6,62	3,82	4,67	7,64	8,26	5,28	6,13	8,94	5,26	10,6	4,22
Anfangsmodul	MPa	5770	5850	5930	6160	5700	5675	5750	5260	5435	5480	5680	

Filamentherstellung

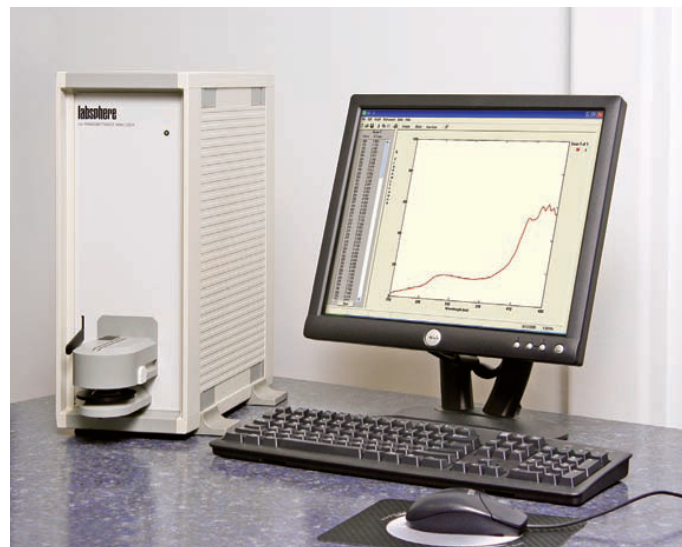
- Schmelzspinnprozess (klass. Spinntechnologie) zu textilen Filamenten
- Optimierung der Prozesstemperaturen für das jeweils eingesetzte Additivsystem
- Filamentspinnprozess für PA 6 und PA 66 adaptiert



Parameter	Einheit	PA-66-Referenzfilamente				PA 66-Filamente mit modifiziertem T234							
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Additiv	-	-	T234	T234	T234	C-36	C-36	C-36	C-18-A	C-18-T	C-22-A	C-22-T	
Additivgehalt	%	-	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	0,50	0,50	0,50	0,50	
Feinheit	dtex	86,7	91,3	101,7	101,1	94,4	96,1	94,8	95,2	94,7	95,4	95,1	
feinheitsbez. Reißkraft	cN/tex	66,1	60,7	50,8	51,4	55,8	55,0	56,3	53,8	55,7	57,0	56,1	
-"	s	cN/tex	1,54	0,73	0,86	1,10	1,07	0,63	1,05	0,83	1,24	0,81	0,91
-"	V	%	2,32	1,20	1,70	2,13	1,92	1,15	1,86	1,54	2,22	1,42	1,62
Reißdehnung	%	21,4	19,2	34,2	34,8	25,4	28,4	28,2	26,5	28,4	28,6	26,4	
-"	s	%	1,8	1,2	2,6	3,2	1,5	1,5	1,6	1,9	1,8	1,6	2,3
-"	V	%	8,26	6,38	7,64	9,09	5,72	5,30	5,52	7,03	6,46	5,68	8,80
Anfangsmodul	MPa	6095	6085	5650	5820	5320	5490	5690	5440	5575	5655	5720	

UV-Schutztextilien

- Bestimmung des UV-Schutzfaktors (UPF) von Textilien
- Einsatz von PA 6/66-Filamenten mit strukturmodifizierten LSM



UV-Transmittance Analyzer UV-1000F

Bestimmung des **UPF-Faktors** von Textilien wahlweise nach:
- AS/NZ 399:1996
- EN 13758.1



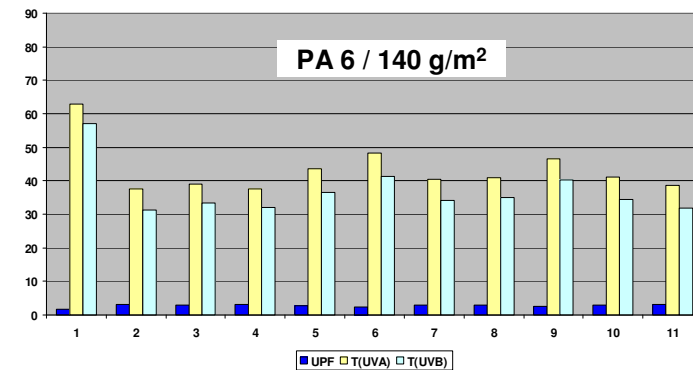
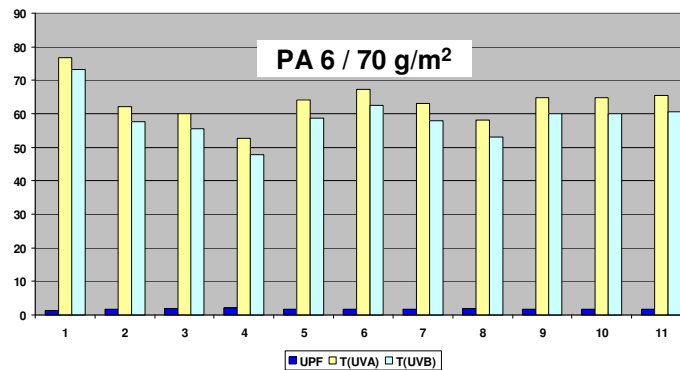
UPF:	
PA :	2
BW:	5
PET:	15
Lyocell:	<10

5. VDTF Textilveredlertag (2005)

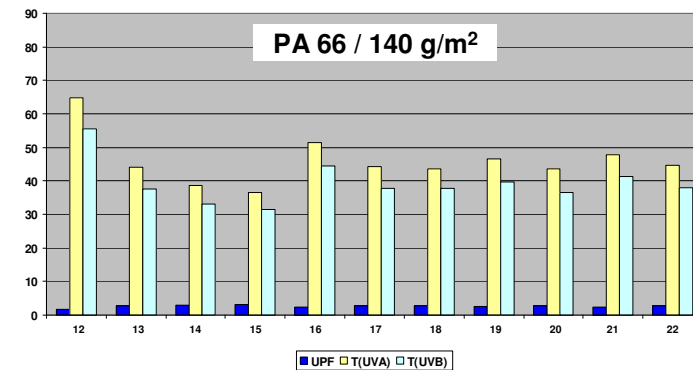
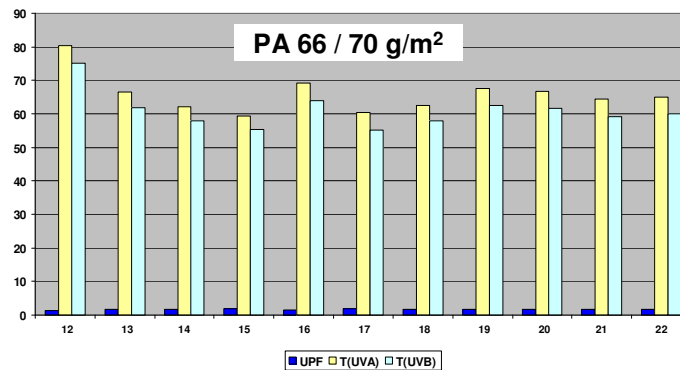


UV-Schutztextilien

UV-Schutzfaktor (UPF) von PA 6 -Geweben mit strukturmodifizierten LSM



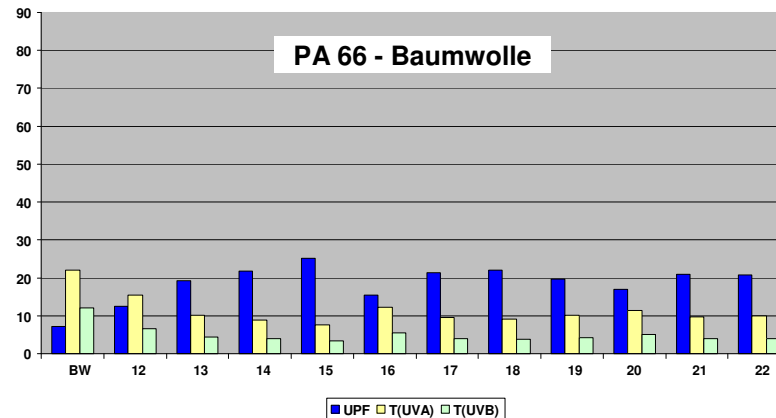
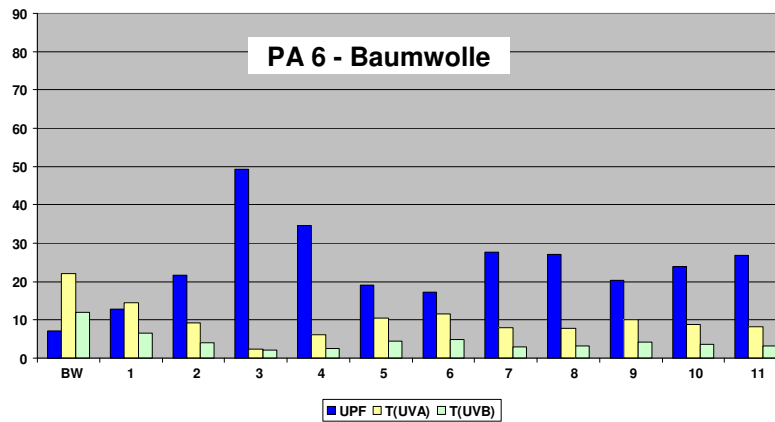
UV-Schutzfaktor (UPF) von PA 66 -Geweben mit strukturmodifizierten LSM





UV-Schutztextilien

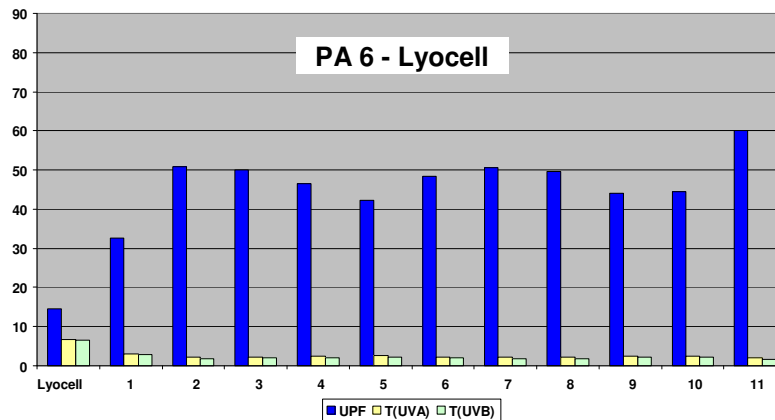
UV-Schutzfaktor (UPF) von PA -Geweben mit strukturmodifizierten LSM in Mischung mit Baumwolle





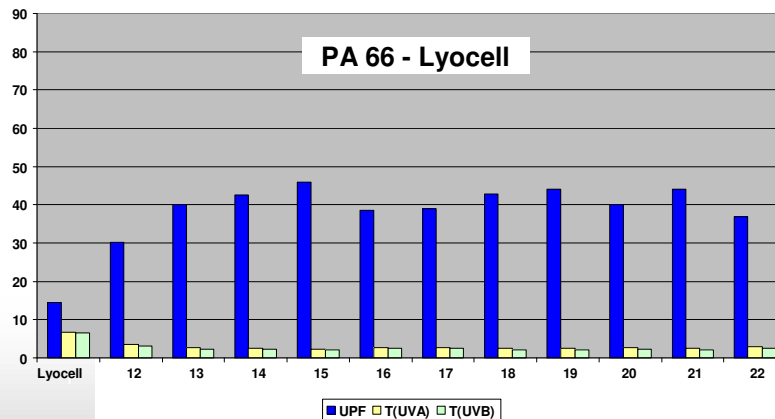
UV-Schutztextilien

UV-Schutzfaktor (UPF) von PA -Geweben mit strukturmodifizierten LSM in Mischung mit Lyocell



Additiv	UPF
(6) T234-C36	48
(8) T234-C18-A	50
(11) T234-C22-T	60

Mischgewebe
 PA 6 140 g/m²
 Lyocell 113 g/m²



Additiv	UPF
(18) T234-C36	39
(19) T234-C18-A	43
(11) T234-C22-A	44

Mischgewebe
 PA 66 140 g/m²
 Lyocell 113 g/m²



Zusammenfassung

- chemische Modifizierung von Lichtstabilisatoren mit weiteren Strukturelementen führt zu neuer Substanzeigenschaft „Migrationsfähigkeit“ und „Fixierung“ im Matrixpolymer
- mit migrationsfähig modifizierten UV-Absorbern wird Verbesserung der UV-Stabilisierung in PA 6-Filamenten erzielt
- Effizienz des LSM-Einsatzes in PA erhöht: Reduzierung der LSM-Konzentration
- Filamentspinnprozess mit modifizierten LSM ist ohne gravierende Änderungen der Verarbeitungstechnologie möglich, keine Beeinträchtigung der textilen Faserparameter
- Verarbeitung der PA-Filamente in Mischung mit Baumwoll- oder Lyocellgarnen führt zu Textilien mit hohem UV-Schutz
Gewebemischung PA 6 / Lyocell: UPF 50+
PA 66 / Lyocell: UPF 40+
- Übertragbarkeit des Konzeptes „UV-Schutz durch migrationsfähige Additive“ auf weitere Fasermischungen



Thank You – Working with You to create smart Textiles

Danksagung

- Forschungskuratorium Textil e.V.
- Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF)
- Ciba Spezialitätenchemie GmbH Lampertheim
- Arbeitsgruppe Schmelzspinntechnikum TITK
- Ostthüringische Materialprüfgesellschaft (OMPG)

